

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—102127

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 03 G 13/00識別記号 ⑤日本分類  
103 K 1庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)8月11日  
7381—2H発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭カード面への記録方法

⑯発明者 草川英昭

尼崎市南清水字中野80番地 三  
菱電機株式会社中央研究所内

①特 願 昭53—8574

②出 願 昭53(1978)1月27日

⑦出 願 人 三菱電機株式会社

⑰発明者 野村健次

東京都千代田区丸の内二丁目2  
番3号尼崎市南清水字中野80番地 三  
菱電機株式会社中央研究所内

⑭代理人 弁理士 葛野信一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カード面への記録方法

## 2. 特許請求の範囲

カード基体の表面上に感光性シアゾニウム塩、カップリング成分、安定剤類および加熱によりアルカリ成分を発生する物質からなる記録層と当該記録層を被覆する透光性保護フィルムとで構成されたカードであつて、上記カードの透光性保護フィルム上にトナー像を形成させ、可視または赤外線光線を照射して上記トナー像を介して記録層を発色させたのち、発色した記録層および未発色の記録層に紫外線または可視光線を照射して定着することを特徴とするカード面への記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は印写体の面上に透明フィルムなどの保護膜が設けられた、例えば定期券などの如き耐摩耗性にすぐれることが要求され、かつ改竄できないカード面への記録方法に関するものである。さらに詳しくは、少くとも片面に感光剤による記録

層が設けられ、上記記録層を透光性保護フィルムで被覆した構成であるカードを用いて、光により現像および定着を行なうことによりカード面への記録を行なう方法に関する。

従来、例えば定期券などのカード面への記録方法としては、機械式、静電印写、電子写真あるいは熱現像写真などより文字および記号による目視用の記録をもつ紙質印写体をつくり、これを熱融着接合剤を塗布した券面保護のための透明フィルムと必要に応じて磁気皮膜付フィルムとの間に挿入し、加熱密封(以下、シールという。)して所用の大きさに打抜くことにより行なっている。しかしこれらの工程のうちシールはできれば大量生産の方法により処理し、記録装置内で行なわないようにするのが望ましい。

上記シール操作は印写体を透明フィルムと磁気フィルムとの層間に挿入し、加熱圧着による密封、印写体の位置検出、打抜きという機械的に複雑な工程を含むため故障する率が高く、定期券等の記録装置の信頼性を著しく低下させるほか、密封時

における印写体の位置ずれ、打抜き仕損じなど、発行した定期券等の商品価値を下げる場合があった。

このため、記録装置内でのシールを行わずにカードを発行できる方式と、この方式にあつた印写方法、および材料の開発が望まれていた。そこで保護フィルムなど各材料をあらかじめ所定の大きさに切断し、印写体となる記録紙を予備封入したものを作っており、記録装置内では目視用の項目と磁気エンコードのみを行ない、シール工程を行なわぬ方式のものが考えられてゐるが、これを行なうためには、保護フィルムを通して記録紙にこれらの項目が記入できるものか、あるいは目視用記録材料を耐摩耗性のある材料でつくり、この面上に耐摩耗性の優れた印写を行なえるものでなくてはならない。

これらの方式を実現させる材料として熱現象有機銀塩写真（ドライシルバ紙；商品名、米国3M社製）や、ロイコ染料とこれと反応して発色するフェノール類を含浸させた感光紙などがあるがこ

本発明者らは、保護フィルムで被覆されたカードを用いて印写することができれば叙上の欠点はすべて解決し得るとの課題を得、かかる課題の解決に向つて研究を重ねた結果、本発明を完成するに至つたのである。

すなわち、本発明はカード基体の表面上に感光性ジアゾニウム塩、カップリング成分、安定剤類および加熱によりアルカリ成分を発生する物質からなる記録層と当該記録層を被覆する透光性保護フィルムとで構成されたカードを用いて、上記カードの透光性保護フィルム上にトナー像を形成させ、可視または赤外線光線を照射して上記トナー像を介して記録層を発色させたのち、発色した記録層および未発色の記録層に紫外線または可視光線を照射して定着を行なうことにより、カード面へ記録する方法である。

ここでジアゾ記録層での発色の機構を説明すると、ジアゾニウム塩がカップリング成分と反応してアゾ染料を生成するにはアルカリの存在が必要であり、そこで通常は中性または酸性であるが加

れらはいずれも加熱現象後に定着を行なうことができないため発行後の経年変化が大きく、何らかの原因で熱を加えられた時全面が発色してしまい恐れがある。また発色性ジアゾ感光性フィルム（カルバーフィルム）やクレジットカードなどの発行に用いられる磁気フィルム板への熱刻印（エンボス）または切削等の方法が考えられるが、いずれも記入するためには大きなエネルギー源が必要であり、入力系の形状が大きくなつたり、記録時間がかかつたりして短時間で発行しなければならない場合には実用に供し得ない。

また、耐摩耗性に優れたフィルム基盤上に静電記録あるいは電子写真法により熱溶解性樹脂およびカーボンあるいは昇華性染料からなるトナー像を形成し、加熱により定着する方法があるが、この場合でも自動改札機用定期券のように摩耗される場合には、トナー像が徐々に削られたり、他の可塑剤を含む熱可塑性樹脂フィルムと接触することによりトナー像が転写し易いといった欠点をする。

熱によりアルカリを発生する物質を共存させると、可視または赤外線光線を照射したときトナー像により吸収された熱は透光性保護フィルムを通して記録層に伝わる。そしてアルカリ成分を発生する物質が加熱されてジアゾニウム塩が活性化され、カップリング成分と反応してアゾ染料が生成して発色する。そして加熱されない部分のジアゾニウム塩は可視または紫外光線を照射することにより分解されて、以後加熱されてももはや発色せず定着される。このとき、透光性保護フィルム上に形成されたトナー像はそのまま溶融して定着されたトナー像を形成してもよく、また保護フィルム上にトナー像を形成することが好ましくない場合には熱により溶融しない樹脂からなるトナーを使用して記録層を発色させた後、除去することも可能である。

ここで使用されるジアゾニウム塩、カップリング成分および安定剤類等は一般のジアゾタイプ複写紙に使用される物質を使用することができる。

たとえば、ジアゾニウム塩として、次に掲げる

アミン類のジアゾ化によつて得られるジアゾニウム塩およびこれらのルイス酸との複塩が掲げられる。

N,N-ジメチル-P-フェニレンジアミン

N,N-ジエチル-P-フェニレンジアミン

N-エチル, N-β-ヒドロキシエチル-P-フェニレンジアミン

P-1-モルホリノアニリン

2,5-ジブトキシ, P-1-モルホリノアニリン

N-エチル-N-ベンジル-P-フェニレンジアミン

2,5-ジエトキシ-N-ベンゾイル-P-フェニレンジアミンカップリング成分としては芳香族ヒドロキシ化合物および活性水素を持つ次のような化合物が掲げられる。

レゾルシノール, フロログルシン, 3,3',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルサルファイド, 2,3-ジヒドロキシナフタリン-6-スルホン酸ナトリウム塩, 2,7-ジヒドロキシナフタリン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム塩, 1-ヒドロキシ-4-

できるだけ薄いものを用いることであるがカード面の保護のためには無制限に薄くすることは困難であり実用的には5-50μが好ましい。

次に、本発明による記録法に用いる記録用カードの作成について説明する。

(1) 紙またはプラスチックシート、からなる基盤上にジアゾニウム塩、カップリング成分、安定剤類および加熱によりアルカリを発生する物質を塗布したのち片面に接着剤を塗布した透光性のプラスチックフィルムを貼合わせる工程。

(2) 紙またはプラスチックシートからなる基盤上にジアゾニウム塩、カップリング成分および安定剤類を塗布したのち、その上に加熱によりアルカリを発生する物質を塗布しさらにその上に透光性プラスチックフィルムを貼合わせる工程。

(3) 紙またはプラスチックシートからなる基盤上にジアゾニウム塩、カップリング成分および安定剤類を塗布したのち、加熱によりアルカリを発生する物質と接着剤を塗布した透光性プラスチックフィルムを貼合わせる工程。

スルホン酸ナトリウム塩、アセチルアセトアミド、1-フェニル-3-メチルピラゾロン-5

安定剤類としてはジアゾニウム塩の安定化剤類例えば、クエン酸、抗酸化剤例えば、尿酸、染料堅牢剤例えば塩化亜鉛塩類例えば、エチレングリコール等が適宜用いられる。

また、加熱によりアルカリを発生する物質としては、高温では中性または酸性であり、70℃から180℃に加熱されたときにアンモニアまたは脂肪族アミンを発生する物質であればよく、次のものが掲げられる。

尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、カルバミン酸アンモニウム、腐蝕アンモニウム、有機酸の脂肪族アミン塩類アミド類、4級アンモニウム塩類

またここで使用する透光性プラスチックフィルムとしてポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどが例として掲げられ、トナー像により吸収された熱を記録層に伝えるためには

(4) 透光性プラスチックフィルムを(1)または(2)の工程により形成された記録層の上にプラスチック溶液からコーティングすることにより作製する工程。

以上述べた如く記録用カードは(1)~(4)の工程により作成されるのであるが、ここで必要に応じて紙またはプラスチックシートからなる基盤の両面に磁気エンコードのための磁気槽をあらかじめどこにしてもよい。

かかる記録用カードの透明保護フィルム上にトナー像を形成する方法として従来から知られた電子写真法および静電記録法等が適用される。

たとえば、電子写真法の場合、酸化亜鉛、セレン、ポリビニルカルバゾールおよび酸化カドミウム等からなる電子写真用感光板の表面を均一に帯電した後、原画からの投影、陰極線管(CRT)による照射、レーザー光線による照射などを信号光線として静電層像をつくる。しかる後にカーボンまたは染料を含むトナーにより現像し、これを記録用カードの透明保護フィルム上に転写するト

ナー転写法と、感光版上の静電潜像を記録用カードの透明保護フィルム上に転写し、引続きトナーにより現像する静電転写法とに分けられるが、本発明には何れの方法を適用してもよい。

また静電記録法の場合はカード基盤とジアゾ感光版の間に導電性層を用いること以外は既述したのと同じ方法で作製された記録用カードの透明保護フィルム上に直接静電記録針により静電潜像をつくり、しかる後にトナーにより現像することによりトナー像を得ることができる。

ここで使用するトナーには、カーボン、炭料、顔料以外に目的に応じて熱溶解性または非熱溶解性の樹脂、表面調整剤等を含んだものを使用する。熱溶解性と非熱溶解性樹脂の選択はジアゾ記録層に記録後透明保護フィルム上にトナー像を残すことにより不都合を生じるような用途には非熱溶解性樹脂を使用することが好ましく、これはジアゾ記録層に記録後除去される。さらに具体的には自動改札用定期券の場合、自動改札機内で定期券の磁気エンコードを読み取るためのマグネット部が

定期券表面にトナー像が露出している場合にけずり取られたトナー粉により汚染されて出ミスを起こすという不都合があつた。定期券表面には露出したトナー像は存在しない方が好ましい。

また、かかるカードは発行された後様々な使用環境が予想され、例えば、カード面は定期入れ等のプラスチックフィルムと摩擦すると表面にトナー像が露出していると除々に転写し、時に何らかの原因で熱が加わつたときこの傾向は著しくはなはだ不都合であり、記録後トナー像は除去されるのが望ましい。

透明保護フィルム上にトナー像を形成した後記録層に記録するのは可視または赤外線光線による強力な光で照射することにより行なわれ、黒色または褐色トナー像により吸収された熱は透光性保護フィルムを通して記録層に到達し、加熱によりアルカリを発生する物質からアルカリが発生しジアゾニウム塩とカップリング成分が反応してアゾ染料を形成する。

しかる後に紫外または可視光線により発色して

いない部分のジアゾニウム塩を分解することにより定着され、以後加熱されても発色しない状態になる。

なお、ジアゾ記録層を発色するために使用する可視または赤外線光線に500nm以下の短波長の光線が含まれていると、トナー像の下に記録層の発色と同時にトナー像の存在しない部分のジアゾニウム塩の分解が起り、発色と定着を同時に行なうことができる。

このようにして記録されたカードは記録層が保護フィルムに覆われているために表面の摩擦によつて記録像が消失することがない。また、定着されているために使用中に光の照射や熱を受けても余分な発色をすることがなく、さらにまた記録像を改竄できないといつた顕著な効果を得るのである。

次に実施例により本発明について更に詳しく説明するが本発明を制限するものではない。

#### 実施例1

表面をあらかじめ磁気コートし、表面を親水性

処理した厚さ200μのポリエステルシート上に水300mlに次の薬剤を溶解した液を塗布した。

P-ジエチルアミノベンゼンジアゾニウムクロライド塩化亜鉛複塩	5g
2,3-ジヒドロキシナフタリン-6-スルホン酸Na塩	12g
チオ尿素	15g
クエン酸	12g
エチレングリコール	15ml
塩化亜鉛	15g
サポニン	0.5g
尿素	80g
ポリビニルアルコール(重合度1500)	10g

この上に片面に感圧接着剤を塗布した12μのポリエステルフィルムを重ね合わせて記録用カードを作製した。

塩化亜鉛からなる電子写真用感光板を用いて表面を均一に負に帯電したあとCRTを信号用光線として静電潜像をつくり、引続きカーボンブラック、エポキシ樹脂を主成分とする熱軟化性の負性トナ

ーで現像してトナー像を作成した。しかる後に赤外線閃光電球で照射してジアゾ層への記録を行なった。このとき、トナー像も透光性プラスチックフィルム上で溶融定着されるが、ジアゾ層の青色発色はトナー像を除去することにより確認した。

#### 実施例 2

実施例 1 と同じ記録用カードを使用し、同様に電子写真法により酸化亜鉛感光板上に静電潜像をつくつたあと、カーボンブラック、3次元硬化したエポキシ樹脂を主成分とする非熱溶融性の自性トナーで現像してトナー像を作成した。しかる後に赤外線閃光電球で照射してジアゾ層への記録を行なったあとトナー像は除去し、青色の透光性保護フィルムにより被覆された記録像を得た。

#### 実施例 3

裏面をあらかじめ磁気コートし、表面を親水性処理した厚さ150μのポリ塩化ビニルシート上に水300mlに次の薬剤を溶かした溶液を塗布した。

P-メルホリノベンゼンジアゾニウムクロライド塩化亜鉛複塩 6gr

圧接層剤を塗布した18μのポリエステルフィルムを重ね合わせて記録用カードを作製した。これに静電記録法により静電潜像をつくり、非熱溶融性トナーで現像してから赤外線閃光電球で照射し、つづいて紫外線ランプで照射し、トナー像を除去して青色の定着された記録像を得た。

代理人 葛 野 信 一

レゾルシノール

12gr

チオ尿素

15gr

クエン酸

12gr

エチレングリコール

15ml

塩化亜鉛

15gr

サボニン

0.5gr

ポリビニルアルコール(重合度1500) 10gr

この上に尿素を含んだ圧接層剤を片面に塗布した厚さ12μのポリエステルフィルムを重ね合わせて記録用カードを作製した。そして実施例 2 と同様に非熱溶融性トナー像を形成し、赤外線閃光電球で照射してジアゾ層への記録を行なったあと、紫外線ランプにより未発色部のジアゾニウム塩を分解し、トナー像を除去してセピア色の定着された記録像を得た。

#### 実施例 4

裏面をあらかじめ磁気コートした厚さ200μのポリエステルシート上に酸化亜鉛とアクリル酸からなる導電層を塗布したあと、この上に実施例 1 と同じ組成のジアゾ記録層を塗布し更に片面に感

#### 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 53 年 7 月 7 日



特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願第 53-8896 号

2. 発明の名称

カード面への記録方法

3. 補正をする者

事件との関係  
住 所  
名 称 (601)

特許出願人  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
代表者 進 藤 貞 和

4. 代 理 人  
住 所  
氏 名(6699)

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
三菱電機株式会社内  
弁理士 葛 野 信 一  
(特許代理人登録第1000号)



5. 補正の対象

明細 の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細 第7頁18行目の「ニレンジアミン  
カップリング成分としては - - - 」とあるの  
を「ニレンジアミン」とし、その次に改行し  
て「カップリング成分としては - - - 」と続  
くように訂正する。
- (2) 同書第8頁8行目の「塩化亜鉛湿潤剤」を  
「塩化亜鉛、湿潤剤」に訂正する。
- (3) 同頁14行目の「アミン塩類アミド類」を  
「アミン塩類、アミド類」に訂正する。

以 上

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

Laid-Open Publication Date: August 11, 1979

Application No. 53-8574

Filing Date: January 27, 1978

Inventors: K. Nomura et al.

Applicant: Mitsubishi Electric Corporation

**SPECIFICATION****1. Title of the Invention**

**A METHOD FOR RECORDING ONTO CARD SURFACE**

**2. Claim**

A method for recording onto a card surface, wherein a card is constructed of: a recording layer consisting of photosensitive diazonium salt, a coupling component, a stabilizing agent and a substance which generates an alkali component when heated; and a transparent protective film for coating the recording layer, a toner image is formed on the transparent protective film of the card, visible or infrared light is irradiated via the toner image to develop the recording layer, and the developed recording layer and undeveloped recording layer is irradiated with ultraviolet rays or visible lights for fixing.

**3. Detailed Description of the Invention**

The present invention relates to a method for recording onto a surface of a card which is provided with a protective film such as a transparent film on a surface of a printed member, such as a commutation ticket, which requires abrasion resistance, and a method which does not allow for dishonest alteration. More particularly, the present invention relates to a method in which a card including a re-

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

recording layer of a photosensitive agent which is provided on at least one surface and a transparent protective film coating the recording layer is used and recording onto the card surface is performed by developing and fixing with light.

Conventionally, recording onto a surface of a card such as commutation ticket has been performed as follows. A chartaceous printed member which has a visual record composed of characters or signs is made by mechanical, electrostatic printing, electrophotograph, heat-development photograph, or the like. The chartaceous printed member is inserted between a transparent film for ticket surface protection to which a heat sealable adhesive is applied and a film with magnetic coating, if necessary. The member is heat-sealed (hereinafter, referred to as "seal"), and punched to be a required size. However, among these steps, it is preferable to perform sealing in a mass-production method rather than to perform in a recording device.

The sealing operation involves mechanically complicated steps of inserting a printed member, between a transparent film and a magnetic film, sealing by heating and pressure-compressing, detecting the position of the printed member, and punching. Thus, the deficiency ratio is high, which results in a significant decrease in reliability of the recording device for commutation tickets or the like. In addition, there may be problems such as a shift in position of the printed member and failure of punching, which decreases the value as a commodity of these issued commutation tickets or the like.

Thus, there is a demand for a scheme for issuing a card without the necessity of sealing in the recording device, and a printing method and a material suitable for such



## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

scheme. Therefore, the following scheme has been proposed. Each material, such as the protective film, is cut into a predetermined size beforehand, and an enclosure into which a recording paper, which will be a printed member is inserted is prepared. Thus, only visual items and magnetically encoded are performed in the recording device without step of sealing. In order to perform this scheme, it is required that such items can be printed through the protective film, or a visual recorded material is made of abrasion-resistant material which allows printing superior in abrasion resistance on this surface.

For a material to implement this scheme, there are heat development organic silver salt picture (Dry Silver Paper; trade name, manufactured by 3M, United States), leuco dye and a thermal paper impregnated with phenols which develop color responsive to such dye, or the like. However, these do not allow for fixing after heat development, and thus, change over time is large. Also, these may undesirably color on the entire surface when heat is applied for some reason. Foaming diazo photosensitive film (culver film), and methods such as heat embossing or cutting to a magnetic film plate used for a credit card may be also considered. Either of them have problems such that a large energy source is required, configuration of input system becomes larger, it takes a long time for recording and cannot be used in the case of issuing in a short time.

Further, there is a method of forming a toner image consisting of heat-fusion resin and carbon or sublimable dye by an electrographic recording or electrophotography on a film substrate having a high abrasion resistance and fixing by heat. This method has drawbacks in that, in a case where a card is rubbed, for example a commutation ticket for an

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

automatic turnstile ticket gate, the toner image may be gradually scraped away, or that the toner image tend to transfer through contact with a thermoplastic resin film containing another plasticizer.

The present inventors have found that if a card coated with a protective film can be printed, the above described problems will be solved. The present inventors have conducted study in order to solve such problems, and completed the present invention.

The present invention is a method for recording onto a card surface, in which a card constructed of: a recording layer consisting of photosensitive diazonium salt, a coupling component, a stabilizing agent and a substance which generates alkali component when heated on a surface of a card body; and a transparent protective film for coating the recording layer is used such that a toner image is formed on the transparent protective film of the card, visible or infrared light is irradiated via the toner image to color the recording layer, and the colored recording layer and uncolored recording layer is irradiated with ultraviolet rays or visible light for fixing.

The mechanism of coloring in the diazo recording layer will be described below. The presence of alkali is required for diazonium salt to react with the coupling component to generate azo dyes. If the substance which is neutral or acid usually but generates alkali when heated is brought into existence, when visible or infrared light is irradiated the heat absorbed into the toner image is transmitted to the recording layer through the transparent protective film. If the substance generating the alkali component is heated and diazonium salt is activated, azo dyes are

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

generated responsive to the coupling component and color. The diazonium component of a portion which is not heated is decomposed by irradiating visible or ultraviolet lights. Thus, it will not color and be fixed even if it is heated later. At this time, the toner image formed on the transparent protective film may melt as it is and form a fixed toner image. Alternately, in the case where it is not preferable to form the toner image on the protective film, toner consisting of a resin which does not melt by heat may be used to color the recording layer, and then may be removed.

Diazonium salt, coupling component, and stabilizers or the like used herein may be substances used for a general diazo-type copying paper.

For example, diazonium salt may include double salt of diazonium salt and Lewis acid thereof obtained by diazotization of amines below.

N,N-dimethyl-P-phenylenediamine  
N,N-diethyl-P-phenylenediamine  
N-ethyl,N, $\beta$ -hydroxyethyl-P-phenylenediamine  
P-1-morpholinoaniline  
2,5-dibutoxy,P-1-morpholinoaniline  
N-ethyl-N-benzyl-P-phenylenediamine

2,5-diethoxy-N-benzoyl-P-phenylenediamine coupling component may include aromatic hydroxy compounds and the following compounds having active hydrogen.

resorcinol, phloroglucine, 3,3',4,4'-  
tetrahydroxydiphenylsulfide, 2,3-dihydroxynaphthalin-6-  
sodium sulfonate salt, sodiumu 2,7-dihydroxynaphthalin-3,6-

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

disulfide salt, sodium 1-hydroxy-4-sulfonate salt, acetylacetoamide, 1-phenyl-3-methylpyrazolone-5

As stabilizers, acids for stabilizing diazonium salt such as citric acid, antioxidants such as uric acid, dye enduring agents such as zinc chloride wetting agents such as ethylene glycol, or the like may be used if necessary.

The substance for generating alkali by heat may be any substance as long as it is neutral or acid at room temperature and generates ammonia or aliphatic amine when heated to a temperature between 70°C and 180°C. The following substances may be used.

urea, dimethyl urea, diethyl urea, ammonium carbamate, ammonium oxalate, aliphatic amine salts amides, quaternary ammonium salts

The transparent plastic film used herein may be polyethylene terephthalate, cellulose acetate, polycarbonate, polystyrene, polyvinyl chloride, or the like. In view of transmission of the heat absorbed by the toner image to the recording layer, the film used should be as thin as possible. However, in view of protection for a card surface, it is difficult to make film thin without any restriction. In practice, a thickness of 5-50  $\mu\text{m}$  is preferable.

Next, the method for producing the recording card for use in the recording method of the present invention will be described.

(1) The step of applying a diazonium salt, a coupling component, a stabilizer, and a substance capable of generating alkali by heating to a substrate made of paper or a

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

plastic sheet; and thereafter, attaching a transparent plastic film, one side of which is coated with an adhesive, to the above-described coating on the substrate.

(2) The step of applying a diazonium salt, a coupling component, and a stabilizer to a substrate made of paper or a plastic sheet; applying a substance capable of generating alkali by heating onto the resulting coating; and thereafter, attaching a transparent plastic film to the alkali substance coating.

(3) The step of applying a diazonium salt, a coupling component, and a stabilizer to a substrate made of paper or a plastic sheet; and thereafter, attaching a transparent plastic film, to which a substance capable of generating alkali by heating and an adhesive are applied, to the above-described coating on the substrate.

(4) The step of producing a transparent plastic film on a recording layer produced by the step (1) or (2) by coating the recording layer with a plastic solution.

As described above, the recording card is produced by the steps (1) to (4). Optionally, a magnetic coating for magnetic encoding may be previously provided on the rear side of the substrate made of paper or a plastic sheet.

A toner image is formed on a transparent protective film of the recording card by a conventionally known method, such as xerography, electrographic recording, or the like.

For example, xerography is divided into a toner transcription method and a charge transcription method. In the toner transcription method, a surface of a photosensitive

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

plate made of zinc oxide, selenium, polyvinyl carbazole, cadmium sulfide, and the like, is uniformly charged, and an electrostatic latent image is created using a signal light beam obtained by projection an original drawing, irradiation with a cathode ray tube (CRT), irradiation with laser, or the like; subsequently, the image is developed with a toner containing carbon or a dye, so that the image is transcribed onto the transparent protective film of a recording card. In the charge transcription method, an electrostatic latent image on a photosensitive plate is transcribed onto the transparent protective film of a recording card, and subsequently, is developed with a toner. Either method is applied to the present invention.

In the case of the electrostatic recording method, an electrostatic latent image is created using an electrostatic recording needle directly on the transparent protective film of a recording card which is produced by the same method as described above except that a conductive electrode is provided between a card substrate and a diazo photosensitive layer; and subsequently, the image is developed with a toner to obtain a toner image.

A toner as used herein, which contains a heat-fusion or nonheat-fusion resin, a charge adjusting agent, and the like, may be used other than carbon, dyes, and pigments. A nonheat-fusion is preferably selected when inconvenience occurs due to residual toner image on a transparent protective film after recording on a diazo recording layer. The non-heat-fusion resin is removed after recording on a diazo recording layer. Specifically, in the case of a commutation ticket for automatic ticket checkers, when a magnet portion (toner image) for reading magnetic encoding on a commutation ticket in an automatic ticket checker is exposed on a sur-

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

face of the commutation ticket, the magnetic portion is scraped and the resulting toner powder contaminant leads to detection errors. Therefore, it is preferable that the toner image is not exposed on the surface of the commutation ticket.

It is expected that after issuance a card is used in various environments. For example, if the surface of a card is made to contact with a plastic film of a ticket holder or the like, a toner image, if exposed, is gradually transcribed onto the card surface. This tendency is significant and inconvenient, particularly if heat is applied due to any cause. Therefore, it is desirable that the toner image is removed after recording.

After the formation of a toner image on a transparent protective film, a recording layer is recorded by irradiation with strong light, such as visible light or infra-red light. Heat absorbed by a black or colored toner image reaches the recording layer through a transparent protective film. An alkali is generated from a substance capable of generating an alkali by heating, so that a diazonium salt and a coupling component are reacted with each other to form an azo dye.

Subsequently, by decomposing a diazonium salt in a portion which is not developed with ultraviolet or visible light, fixation is performed. Such a portion is no longer developed even if heating.

Note that if the visible or infra-red light for developing a diazo recording layer contains a light beam having a short wavelength of 500 nm or less, a diazonium salt in a portion having no toner image decomposes simultaneously

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

with the development of the recording layer under the toner image. Thus, development and fixation can be simultaneously performed.

Since the thus-recorded card has a recording layer which is covered with a protective film, it is not possible that a recording image is lost due to abrasion of the surface. The recording layer is no longer developed even if light irradiation or heat is applied during use, because of fixation. Moreover, the recording layer cannot be tampered with. Thus, significant effects are obtained.

Next, the present invention will be described in greater detail by way of examples. The present invention is not limited to the examples.

**EXAMPLE 1**

A polyester sheet having a thickness of 200  $\mu$ m, a rear side of which had been provided with magnetic coating, and a front side of which had been treated to be hydrophilic, was coated with a solution obtained by dissolving the following chemicals in 300 ml of water:

P-diethylaminobenzene diazonium chloride-zinc chloride double salt  
5 gr;

2,3-dihydroxy naphthalene-6-sulfonic acid sodium salt

12 gr;

thiourea

15 gr;

citrate acid

12 gr;

ethylene glycol

15 ml;

zinc chloride

15 gr;

saponin

0.5 gr;

urea

80 gr; and



**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

polyvinyl alcohol (degree of polymerization: 1500)

10 gr.

A polyester film (12  $\mu\text{m}$ ), one side of which had been coated with a pressure sensitive adhesive, was attached to the polyester sheet to produce a recording card.

A surface of the card was negatively uniformly charged using a xerography photosensitive plate made of zinc oxide. Thereafter, an electrostatic latent image was created on the card surface using CRT as a signal light beam. Thereafter, the card was developed using a thermally softening negative toner containing carbon black and an epoxy resin as major ingredients to form a toner image. Subsequently, the card was irradiated with infra-red flash light bulb to perform recording of the diazo layer. In this case, the toner image was also melted and fixed on the transparent plastic film. However, the blue color development of the diazo layer was confirmed by removing the toner image.

**Example 2**

An electrostatic latent image was formed on a zinc oxide photosensitive plate by electrophotography using the same recording card and in substantially the same manner as in Example 1. Then, the electrostatic latent image was developed with a non-heat-fusion negative toner having carbon black and a three-dimensionally cured epoxy resin as main components, so as to form a toner image. Then, the toner image was irradiated with an infrared flashing light bulb to record the image on a diazo layer, and then the toner image was removed. Thus, a recording image covered with a blue light-transmissive protective film was obtained.

**Example 3**

## SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

A polyvinyl chloride sheet having a thickness of 150  $\mu\text{m}$ , which has a magnetically coated rear surface and a top surface treated with a hydrophilic substance, was coated with a solution obtained by dissolving the following chemicals in 300 ml of water.

P-morpholinobenzene diazonium chloride - zinc chloride double salt	6 gr
Resorcinol	12 gr
Thiourea	15 gr
Citric acid	12 gr
Ethylene glycol	15 ml
Zinc chloride	15 gr
Saponin	0.5 gr
Polyvinyl alcohol (polymerization degree: 1500)	10 gr

On the resultant sheet, a polyester film having a thickness of 12  $\mu\text{m}$ , a surface of which is coated with a pressure-sensitive adhesive containing urea, was laminated. Thus, a recording card was produced. In the same manner as in Example 2, a non-heat-fusion toner image was formed and irradiated with an infrared flash light bulb so as to record the image on a diazo layer. Then, diazonium salt of an uncolored portion was decomposed by an ultraviolet lamp to remove the toner image. Thus, a recording image having sepia portions fixed thereon was obtained.

## Example 4

A conductive layer formed of zinc oxide and an acrylic acid was applied to a polyester sheet having a thickness of 200  $\mu\text{m}$  and having a magnetically coated rear surface. A diazo recording layer having the same composition as in Example 1 was applied to this sheet. Then, a

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

polyester film having a thickness of 18  $\mu\text{m}$ , one surface of which is coated with a pressure-sensitive adhesive, was laminated thereon. Thus, a recording card was produced. An electrostatic latent image was formed on the card by an electrostatic recording method, and developed with a non-heat-fusion toner. The resultant toner image was irradiated with an infrared flash light bulb, and then irradiated with an ultraviolet light to remove the toner image. Thus, a recording image having blue portions fixed thereon was obtained.

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

**Amendment (voluntary)**

To the Commissioner of the JPO.

**1. Identification of the Case**

Japanese Patent Application NO. 53-8574

**2. Title of the Invention**

A METHOD FOR RECORDING ONTO A CARD SURFACE

**3. Applicant for Amendment**

Sadakazu Shindo

Mitsubishi Electric Corporation

**4. Agent**

Shinichi Kuzuno

**5. Item to be Amended**

Detailed Description of the Invention in the Specification

**6. Contents of Amendment**

(1) The description "2,5-diethoxy-N-benzoyl-P-phenylenediamine coupling component" in line 18 on page 7 of the specification is amended to "2,5-diethoxy-N-benzoyl-P-phenylenediamine" and the description "The coupling component may ..." continues on next line.

(2) The description "zinc chloride wetting agents" in line 5 on page 8 of the specification is amended to "zinc chloride, wetting agents".

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 54-102127

(3) The description "amine salts amides" in line 14 on the same page of the specification is amended to "amine salts, amides".